

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)
Jun ARAKAWA) Group Art Unit: Unassigned
Application No.: Unassigned) Examiner: Unassigned
Filed: March 8, 2001)
For: INK-JET INK, METHOD OF)
MANUFACTURING THE SAME, AND)
INK JET RECORDING METHOD)
)
)
)
)

j1046 U.S. PTO
09/00778
03/08/01

10/01/01
10/01/01

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-078454

Filed: March 21, 2000

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

By:

Platon N. Mandros
Registration No. 22,124

Date: March 8, 2001

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

j1046 U.S. PTO
09/800776
03/08/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年 3月21日

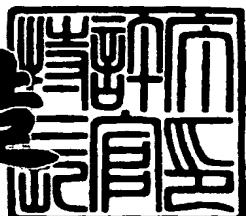
出願番号
Application Number: 特願2000-078454

出願人
Applicant (s): 富士写真フィルム株式会社

2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3101217

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00140

【提出日】 平成12年 3月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 荒河 純

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット用インク及びその製造方法、並びに、インクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 沸点が150°C以上でありかつ25°Cにおける比誘電率が3～12である高沸点有機溶媒に溶解した油溶性染料を水性媒体中に乳化分散してなる染料分散物を含むことを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項2】 染料分散物における分散粒子の体積平均粒子サイズが100nm以下である請求項1に記載のインクジェット用インク。

【請求項3】 沸点が150°C以上でありかつ25°Cにおける比誘電率が3～12である高沸点有機溶媒に溶解した油溶性染料を、高圧乳化分散装置を用いて50MPa(500bar)以上の圧力で乳化分散することを特徴とするインクジェット用インクの製造方法。

【請求項4】 乳化分散の前に染料分散物に沸点150°C以下の低沸点有機溶媒が添加され、乳化分散の後に該染料分散物から該低沸点有機溶媒が実質的に除去される請求項3に記載のインクジェット用インクの製造方法。

【請求項5】 請求項1又は2に記載のインクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項6】 受像材料が、白色顔料を含有する受像層を有する請求項5に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、記録画像の品質が高く、吐出安定性に優れたインクジェット用インク及びその製造方法、並びに、該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだ

けでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0003】

しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いていいるため、透明性、色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪いという問題がある。

【0004】

そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。

ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言い難く、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い等の問題がある。

【0005】

一方、特開昭58-45272号公報には、ウレタンポリマーラテックス粒子に染料を内包させる方法が提案されている。

しかしながら、この場合、色調の不十分さに基づく色再現性が十分でなく、所望の濃度に染料を内包した時の染料内包ポリマーフ分散物の分散安定性や耐水性も必ずしも十分でないという問題がある。

【0006】

他方、特開平10-279873号公報には、アクリル系ポリマーと油溶性染料とを有機溶媒に溶解し分散した後、該有機溶媒を除去することにより着色ポリマー微粒子を製造する方法が提案されている。

しかし、この場合、記録画像の品質、特に写真画質用の紙媒体に記録した際の品質や連続記録における安定性が十分でないという問題がある。

【0007】

更に、特公平5-76977号公報には、水への溶解度が小さく比重が水に近い有機溶媒に油溶性染料を溶解し分散させたインク組成物が提案されている。

しかし、そこで規定された有機溶媒は、一般に前記油溶性染料との相溶性が不充分なため、記録濃度が低く、場合によっては保存中に染料が析出し、ノズルに目詰まりが生じ得るという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等として、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式により好適に記録でき、染料の析出がなく、ノズル等を用いて印字等を行う場合に該ノズル先端での目詰まりを起こさず吐出安定性に優れ、取扱性、臭気性、安全性に優れ、紙依存性がなく、記録時の浸透性に優れ、記録直後に汚れを生ずることがなく、発色性・色調、耐水性、耐光性に優れ、高濃度で高品質な画質を記録可能なインクジェット用インク及びその製造方法、並びに、該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 沸点が150°C以上でありかつ25°Cにおける比誘電率が3~12である高沸点有機溶媒に溶解した油溶性染料を水性媒体中に乳化分散してなる染料分散物を含むことを特徴とするインクジェット用インクである。

<2> 染料分散物における分散粒子の体積平均粒子サイズが100nm以下である前記<1>に記載のインクジェット用インクである。

<3> 沸点が150°C以上でありかつ25°Cにおける比誘電率が3~12である高沸点有機溶媒に溶解した油溶性染料を、高圧乳化分散装置を用いて50M Pa (500bar) 以上の圧力で乳化分散することを特徴とするインクジェット用インクの製造方法である。

<4> 乳化分散の前に、染料分散物に沸点150°C以下の低沸点有機溶剤が

添加され、乳化分散の後に、該染料分散物から該低沸点有機溶剤が実質的に除去される前記<3>に記載のインクジェット用インクの製造方法である。

<5> 前記<1>又は<2>に記載のインクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

<6> 受像材料が、白色顔料を含有する受像層を有する前記<5>に記載のインクジェット記録方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のインクジェット用インク及びその製造方法、並びに、インクジェット記録方法について説明する。

【0011】

(インクジェット用インク及びその製造方法)

本発明のインクジェット用インクは、染料分散物を含んでなる。

前記染料分散物は、高沸点有機溶媒に溶解した油溶性染料を水性媒体中に乳化分散してなり、分散粒子を含有する。即ち、前記染料分散物においては、前記油溶性染料を溶解した前記高沸点有機溶媒が、前記水性媒体中に微粒子状の油滴（前記分散粒子）として乳化分散されている。

本発明のインクジェット用インクの製造方法においては、高沸点有機溶媒に溶解した油溶性染料を、高圧乳化分散装置を用いて50MPa（500bar）以上の圧力で乳化分散する。

【0012】

—油溶性染料—

前記油溶性染料としては、イエロー染料、マゼンタ染料、シアン染料などが挙げられ、水に対する溶解度が任意のものを用いることができる。

【0013】

前記イエロー染料としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリール又はヘテリルアゾ染料；カップリング成分として開鎖型活性メチレン化

合物類を有するアゾメチニン染料；ベンジリデン染料やモノメチニンオキソノール染料等のメチニン染料；ナフトキノン染料、アントラキノン染料等のキノン系染料；その他に、キノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料、などが挙げられる。

これらのイエロー染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンとしては、アルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0014】

前記マゼンタ染料としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、カップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール又はヘテリルアゾ染料；カップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチニン染料；アリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料等のメチニン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料等のカルボニウム染料；ナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドン等のキノン系染料；ジオキサンジン染料等の縮合多環系染料；などが挙げられる。

これらのマゼンタ染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンとしては、アルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0015】

前記シアン染料としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、インドアニリン染料、インドフェノール染料等のアゾメチニン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料等のポリメチニン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料等のカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；カップリング成分と

してフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール又はヘテリルアゾ染料；インジゴ・チオインジゴ染料；などが挙げられる。

これらのシアン染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンとしては、アルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0016】

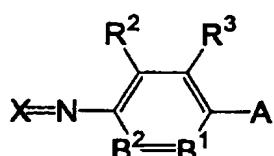
前記油溶性染料の中でも、カラー写真材料に利用される、酸化により現像主薬とカプラーとから生成する色素が好ましく、その中でも、下記一般式（I）で表される色素が好ましい。

尚、以下に、一般式（I）で表される色素の説明をするが、下記一般式（I）の各基の少なくとも1つが以下に示す好ましい範囲である化合物が好ましく、より多くの基が好ましい範囲である化合物がより好ましく、全ての基が好ましい範囲である化合物が最も好ましい。

一般式（I）

【0017】

【化1】



【0018】

前記一般式（I）中、Xは、カラーカプラーの残基を表す。

Aは、 $-NR^4R^5$ 又はヒドロキシ基を表し、 $-NR^4R^5$ が好ましい。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表し、水素原子又は脂肪族基が好ましく、水素原子、アルキル基又は置換アルキル基がより好ましく、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基又は炭素原子数1～18の置換アルキル基が最も好ましい。

【0019】

B^1 は、 $=C(R^6)$ 又は $=N-$ を表す。

B^2 は、 $-C(R^7)$ 又は $-N=$ を表す。

B^1 及び B^2 が同時に $-N=$ にならないのが好ましく、 B^1 が $=C(R^6)$ であり、 B^2 が $-C(R^7)$ であるのがより好ましい。

【0020】

R^2 、 R^3 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{52}$ 、 $-CO_2R^{53}$ 、 $-OCOR^{54}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、 $-CONR^{57}R^{58}$ 、 $-SO_2R^{59}$ 、 $-SO_2NR^{60}R^{61}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-COR^{67}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ を表す。

R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 、 R^{59} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{68} 、 R^{69} 、 R^{70} 及び R^{71} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0021】

これらの中でも、 R^2 及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、 $-OR^{51}$ 、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 、 $-NR^{65}CO_2R^{66}$ 、 $-NR^{68}COR^{69}$ 又は $-NR^{70}SO_2R^{71}$ が好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基、置換アルキル基、 $-NR^{62}CONR^{63}R^{64}$ 又は $-NR^{68}COR^{69}$ がより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1～10のアルキル基又は炭素原子数1～10の置換アルキル基がさらに好ましく、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4の置換アルキル基が最も好ましい。

【0022】

これらの中でも、 R^3 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は脂肪族基が好ましく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、アルキル基又は置換アルキル基がより好ましく、水素原子、塩素原子、炭素原子数1～10のアルキル基又は炭素原子数1～10の置換アルキル基がさらに好ましく、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基又は炭素原子数1～4の置換アルキル基が最も好ましい。

【0023】

前記一般式(I)において、 R^2 と R^3 と、 R^3 と R^4 と、 R^4 と R^5 と、 R^5 と R^6 と、又は、 R^6 と R^7 とは、互いに結合して環を形成してもよい。該環を形成する組み合わせとしては、 R^3 と R^4 と、 R^4 と R^5 と、又は、 R^5 と R^6 との組み合わせが好ましい。

R^2 と R^3 と、又は、 R^6 と R^7 とが互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環が好ましい。該環としては、芳香族環(ベンゼン環など)又は不飽和複素環(ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、ピリミジン環、ピロール環、フラン環など)が好ましい。

R^3 と R^4 と、又は、 R^5 と R^6 とが互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環が好ましい。該環としては、テトラヒドロキノリン環及びジヒドロインドール環が好ましい。

R^4 と R^5 とが互いに結合して形成する環としては、5員環又は6員環が好ましい。該環としては、ピロリジン環、ピペリジン環及びモルホリン環が好ましい。

【0024】

前記脂肪族基としては、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基が挙げられる。

【0025】

前記アルキル基は、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。前記アルキル基の炭素原子数としては、1~20が好ましく、1~18がより好ましい。前記置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。

前記アルケニル基は、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。前記アルケニル基の炭素原子数としては、2~20が好ましく、2~18がより好ましい。前記置換アルケニル基のアルケニル部分は、上記アルケニル基と同様である。

前記アルキニル基は、分岐状であってもよいし、環状であってもよい。前記アルキニル基の炭素原子数としては、2~20が好ましく、2~18がより好ましい。前記置換アルキニル基のアルキニル部分は、上記アルキニル基と同様である。

前記アラルキル基及び前記置換アラルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。前記アラルキル基及び前記置換アラルキル基のアリール部分は、下記アリール基と同様である。

【0026】

前記置換アルキル基、前記置換アルケニル基、前記置換アルキニル基及び前記置換アラルキル基における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、複素環基、 $-OR^{111}$ 、 $-SR^{112}$ 、 $-CO_2R^{113}$ 、 $-NRR^{114}R^{115}$ 、 $-CONRR^{116}R^{117}$ 、 $-SO_2R^{118}$ 及び $-SO_2NRR^{119}R^{120}$ が挙げられる。 R^1 、 R^{112} 、 R^{113} 、 R^{114} 、 R^{115} 、 R^{116} 、 R^{117} 、 R^{118} 、 R^{119} 及び R^{120} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

前記置換アラルキル基における置換基としては、下記置換アリール基の置換基の例と同様である。

【0027】

前記芳香族基は、アリール基及び置換アリール基を意味する。

前記アリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基が特に好ましい。

前記置換アリール基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。

前記置換アリール基における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、複素環基、 $-OR^{121}$ 、 $-SR^{122}$ 、 $-CO_2R^{123}$ 、 $-NRR^{124}R^{125}$ 、 $-CONRR^{126}R^{127}$ 、 $-SO_2R^{128}$ 及び $-SO_2NRR^{129}R^{130}$ が含まれる。 R^{121} 、 R^{122} 、 R^{123} 、 R^{124} 、 R^{125} 、 R^{126} 、 R^{127} 、 R^{128} 、 R^{129} 及び R^{130} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0028】

前記複素環基には、飽和複素環又は不飽和複素環を有する基が含まれる。

前記複素環基における複素環としては、5員又は6員環が好ましい。また、該複素環には、脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。該複素環におけるヘテロ原子としては、B、N、O、S、Se及びTeが含まれる。これらの中でも、ヘテロ原子としては、N、O及びSが好ましい。該複素環を構成

している原子のうち、炭素原子が遊離の原子価（一価）を有する（複素環基は炭素原子において結合する）複素環基が好ましい。

前記飽和複素環としては、例えば、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラー-1, 3-ジオキソラン環及び1, 3-チアゾリジン環が含まれる。

前記不飽和複素環としては、例えば、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環及びキノリン環が含まれる。

【0029】

前記複素環基は、置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR^{131}$ 、 $-SR^{132}$ 、 $-CO_2R^{133}$ 、 $-NR^{134}R^{135}$ 、 $-CONR^{136}R^{137}$ 、 $-SO_2R^{138}$ 及び $-SO_2NR^{139}R^{140}$ が含まれる。 R^{131} 、 R^{132} 、 R^{133} 、 R^{134} 、 R^{135} 、 R^{136} 、 R^{137} 、 R^{138} 、 R^{139} 及び R^{140} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0030】

前記一般式（I）中、Xは、カラーカプラーの残基を表す。

前記一般式（I）で表される色素は、現像主薬の酸化体とカプラーとが反応することによって生成するが、Xは、カプラー由来の基を表す。ここでカプラーとは、発色現像主薬の酸化体とカップリング反応し得る化合物をいう。より具体的な説明は、「写真工学の基礎—銀塩写真編—」日本写真学会編（1979年、コロナ社刊）の「3. 6 カプラーと関連物質」の204頁～222頁に記載されている。ここで、現像主薬とは、その酸化体がカプラーとカップリング反応して、シアン、マゼンタ又はイエローのアゾメチン色素、インドアニリン色素等を生成し得る化合物をいう。例えば、p-フェニレンジアミン誘導体、p-アミノフェノール誘導体等（好ましくは、p-フェニレンジアミン誘導体）を挙げることができる。より具体的な説明は、「写真工学の基礎—銀塩写真編—」日本写真学会編（1979年、コロナ社刊）の「4. 3 カラー写真の現像処理」の345頁～354頁に記載されている。

【0031】

なお、前記イエローカプラーとしては、米国特許3, 933, 501号、同4, 022, 620号、同4, 326, 024号、同4, 401, 752号、同4, 248, 961号、特公昭58-10739号、英國特許1, 425, 020号、同1, 476, 760号、米国特許3, 973, 968号、同4, 314, 023号、同4, 511, 649号、歐州特許249, 473A号、同502, 424A号の式(I), (II)で表されるカプラー、同513, 496A号の式(1), (2)で表わされるカプラー(特に18頁のY-28)、同568, 037A号のクレーム1の式(I)で表されるカプラー、米国特許5, 066, 576号のカラム1の45~55行の一般式(I)で表されるカプラー、特開平4-274425号の段落0008の一般式(I)で表されるカプラー、歐州特許498, 381A1号の40頁のクレーム1に記載のカプラー(特に18頁のD-35)、同447, 969A1号の4頁の式(Y)で表されるカプラー(特に、Y-1(17頁), Y-54(41頁))、米国特許4, 476, 219号のカラム7の36~58行の式(II)~(IV)で表されるカプラー(特にI I-17, 19(カラム17), I I-24(カラム19))が挙げられる。

【0032】

前記マゼンタカプラーとしては、米国特許4, 310, 619号、同4, 351, 897号、歐州特許73, 636号、米国特許3, 061, 432号、同3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220(1984年6月)、同No. 24230(1984年6月)、特開昭60-33552号、同60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許4, 500, 630号、同4, 540, 654号、同4, 556, 630号、国際公開WO88/04795号、特開平3-39737号(L-57(11頁右下), L-68(12頁右下), L-77(13頁右下)、歐州特許456, 257号の【A-4】-63(134頁), 【A-4】-73, -75(139頁)、同486, 965号のM-4, -6(26頁), M-7(27頁)、同571, 959A号のM-45(19頁)、特開平5-204106号の(M-1)(6頁)、同4-362631号の段落0237のM-22、米国特許3, 061, 432号、同3

、 725, 067号明細書が挙げられる。

[0 0 3 3]

[0034]

その他、特開昭62-215272号(91頁)、特開平2-33144号(3頁, 30頁)、EP355, 660A(4頁, 5頁, 45頁, 47頁)記載のカプラーも有用である。

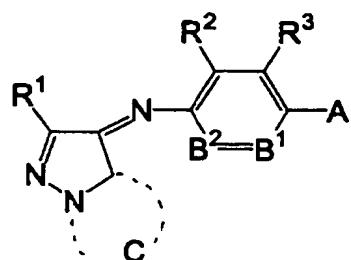
[0035]

前記一般式 (I) で表される化合物の中でも、マゼンタ染料としては、下記一般式 (II) で表される化合物が特に好ましく用いられる。

一般式 (II)

[0 0 3 6]

【化2】



〔0037〕

前記一般式 (II) 中、 R^1 は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シ

アノ基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R^{13}$ 、 $-OCOR^{14}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-CONR^{17}R^{18}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-SO_2NR^{20}R^{21}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-COR^{27}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ を表す。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 及び R^{31} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。また、 R^2 、 R^3 、 A 、 B^1 及び B^2 は、前記一般式(I)におけるのと同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。

【0038】

前記一般式(II)中、Cは、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、 $-O$ 、 $-SR^{82}$ 、 $-CO_2R^{83}$ 、 $-OCOR^{84}$ 、 $-NR^{85}R^{86}$ 、 $-CONR^{87}R^8$ 、 $-SO_2R^{89}$ 、 $-SO_2NR^{90}R^{91}$ 、 $-NR^{92}CONR^{93}R^{94}$ 、 $-NR^{95}CO_2R^{96}$ 、 $-COR^{97}$ 、 $-NR^{98}COR^{99}$ 又は $-NR^{100}SO_2R^{101}$ の少なくとも1つで置換されていてもよい5員又は6員の含窒素複素環を形成する原子群を表す。この複素環は、さらに別の環と縮合環を形成してもよい。ここで、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{85} 、 R^{86} 、 R^{87} 、 R^{88} 、 R^{89} 、 R^{90} 、 R^{91} 、 R^{92} 、 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{95} 、 R^{96} 、 R^{97} 、 R^{98} 、 R^{99} 、 R^{100} 及び R^{101} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。

【0039】

前記一般式(II)で表される化合物の中でも、Aが $-NR^4R^5$ であるものが更に好ましい。

【0040】

次に、前記一般式(II)について詳しく説明する。 R^1 は、前述のうち水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-NR^{15}R^{16}$ 、 $-SO_2R^{19}$ 、 $-NR^{22}CONR^{23}R^{24}$ 、 $-NR^{25}CO_2R^{26}$ 、 $-NR^{28}COR^{29}$ 又は $-NR^{30}SO_2R^{31}$ であることが好ましく、水素原子、脂肪族基、芳香族基、 $-OR^{11}$ 又は $-NR^{15}R^{16}$ であることがより好ましく、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、フェノキシ基、置換フェノキシ基、ジアルキルアミノ基又は置換ジアルキルアミノ基で

あることが更に好ましく、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10の置換アルキル基、炭素原子数6～10のアリール基又は炭素原子数6～10の置換アリール基であることがより更に好ましく、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基又は炭素原子数1～6の置換アルキル基であることが最も好ましい。

[0 0 4 1]

Cは、5員の含窒素複素環を形成するのが好ましく、該5員の含窒素複素環としては、例えば、イミダゾール環、トリアゾール環、テロラゾール環が含まれる。

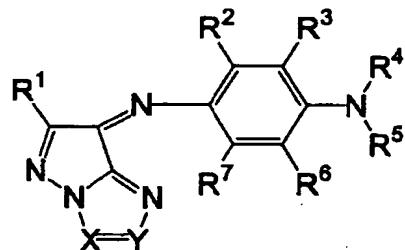
[0 0 4 2]

前記一般式 (II) で表される化合物の中でも、特に、下記一般式 (III) で表される油溶性のピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物が好ましい。

[0 0 4 3]

一般式 (III)

【化 3】



[0 0 4 4]

前記一般式 (III) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、前記一般式 (II) におけるのと同義である。X及びYは、それぞれ独立に、 $-C(R^8) =$ 又は $-N =$ を表す。 R^8 は、水素原子、脂肪族基又は芳香族基を表す。X及びYの一方は、必ず $-N =$ であり、XとYとが同時に $-N =$ となることはない。

[0 0 4 5]

このとき、R⁸は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基であることが好ましく、水素原子、炭素原子数1～150の置換アルキル基、炭素原子数1～150の置換アリール基であることがより好ましく

、炭素原子数1～100の置換アルキル基、炭素原子数1～100の置換アリール基であることが最も好ましい。また、XとYとが同時に $-C(R^8)=$ のとき各々の R^8 は互いに結合して環を形成してもよく、形成する環としては6員環であることが好ましく、芳香族環（ベンゼン環など）であることがより好ましい。

【0046】

前記一般式（III）で表される化合物の中でも、Xが $-N=$ であり、Yが $-C(R^8)=$ となるピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物が好ましい。

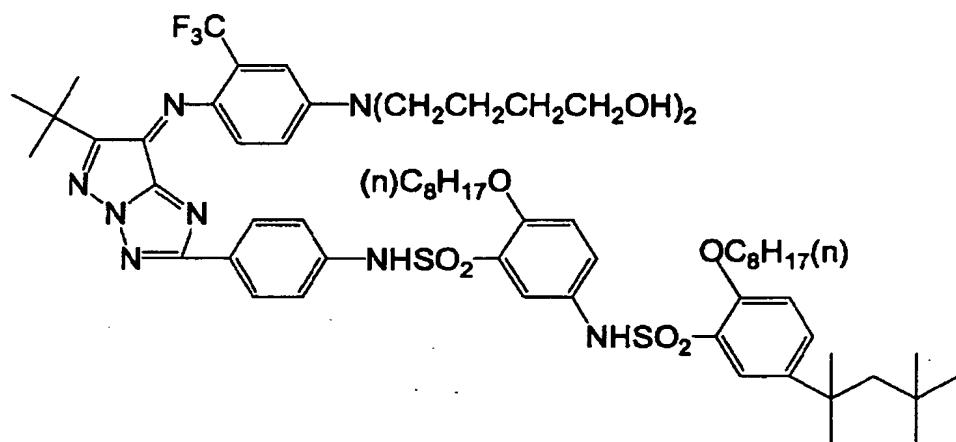
【0047】

以下に、前記一般式（II）で表されるピラゾロトリアゾールアゾメチン化合物の例示化合物（M-1～16）を列挙する。

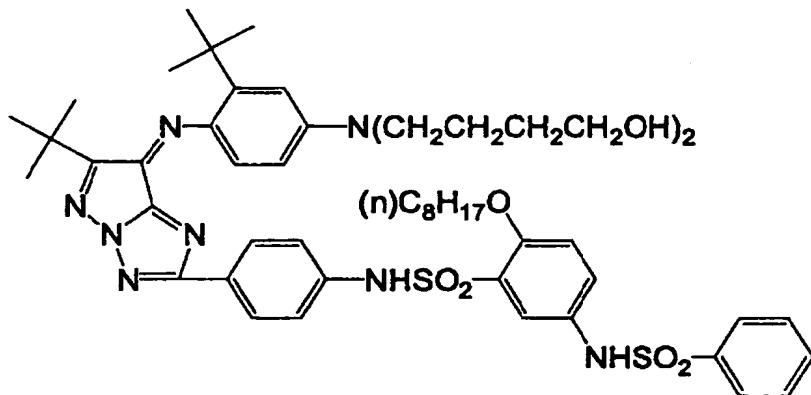
【0048】

【化4】

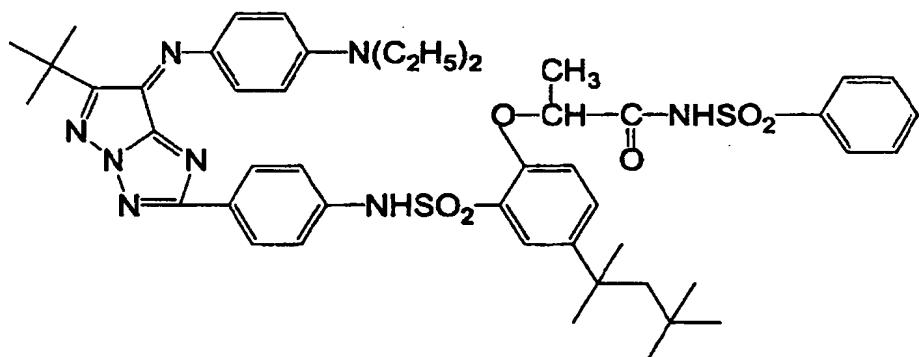
M-1



M-2



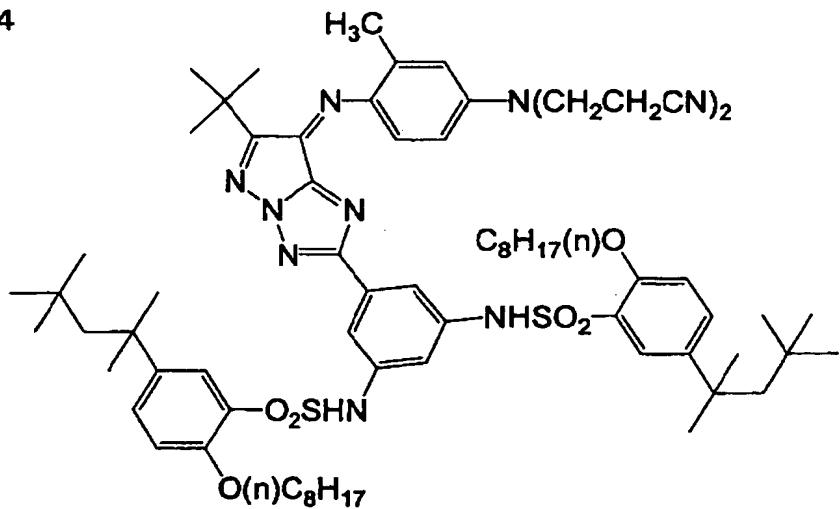
M-3



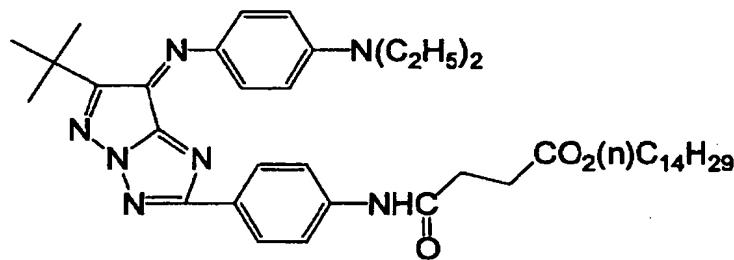
【0049】

【化5】

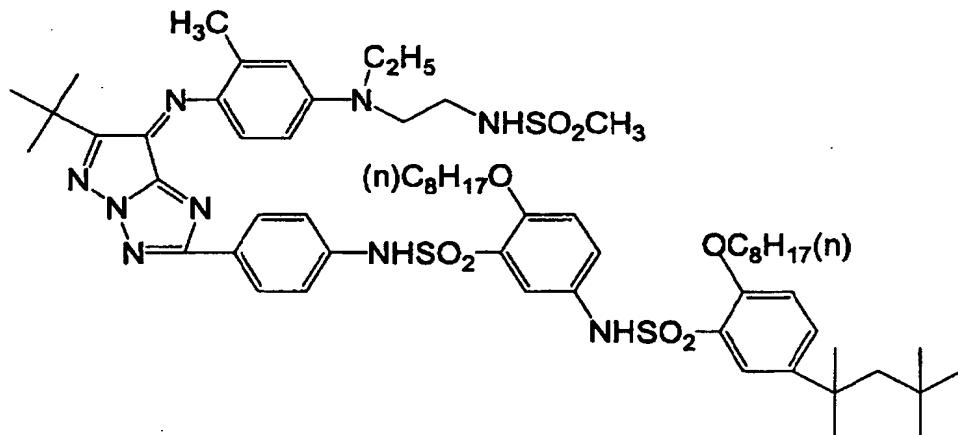
M-4



M-5



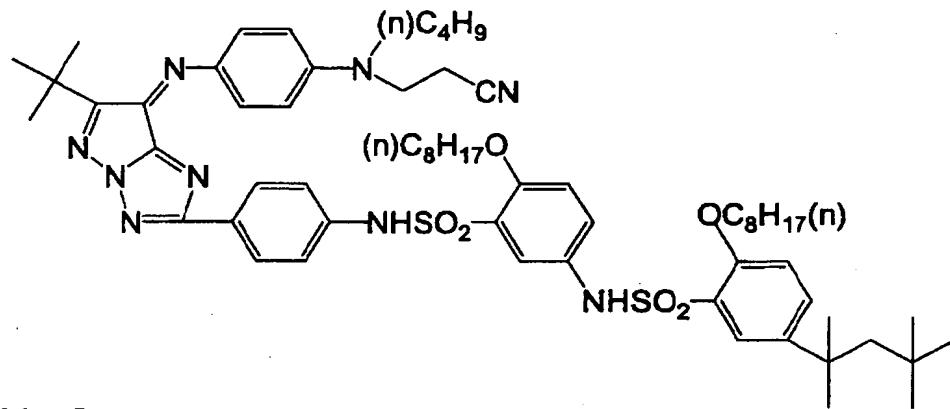
M-6



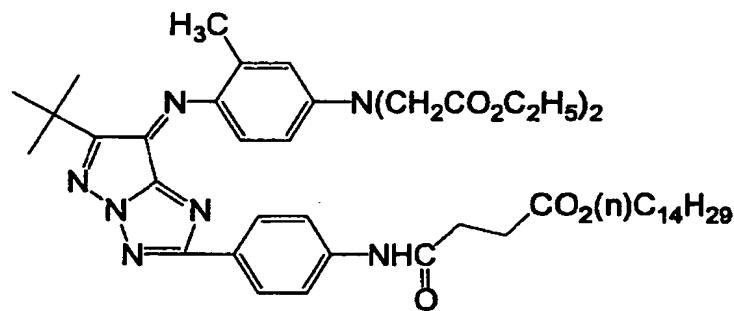
【0050】

【化6】

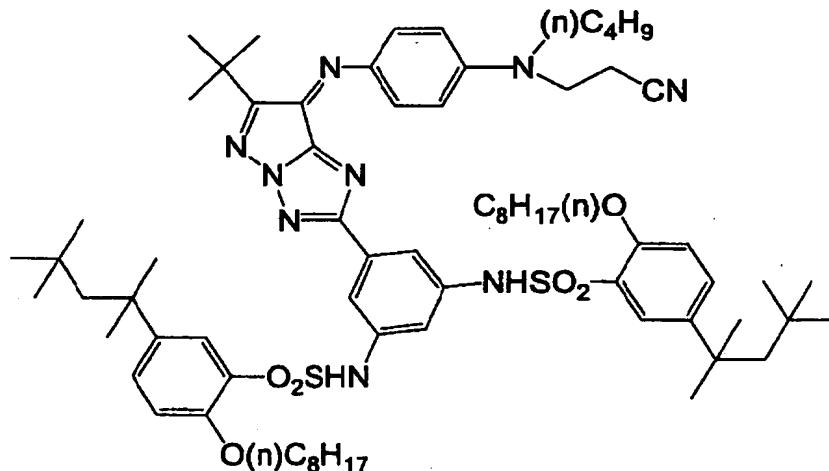
M-7



M-8



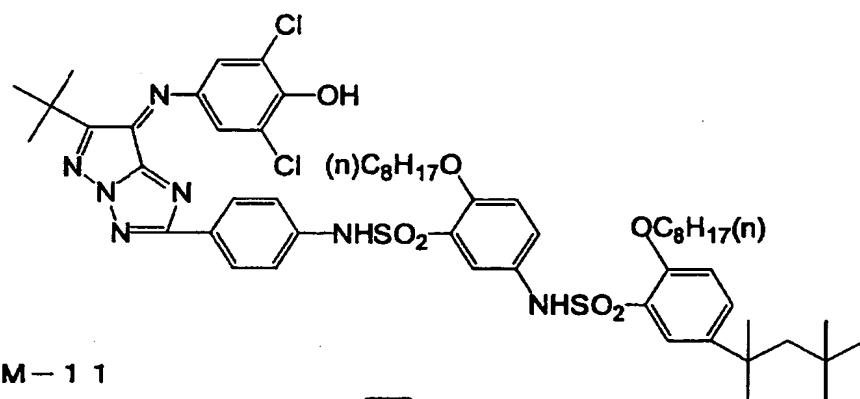
M-9



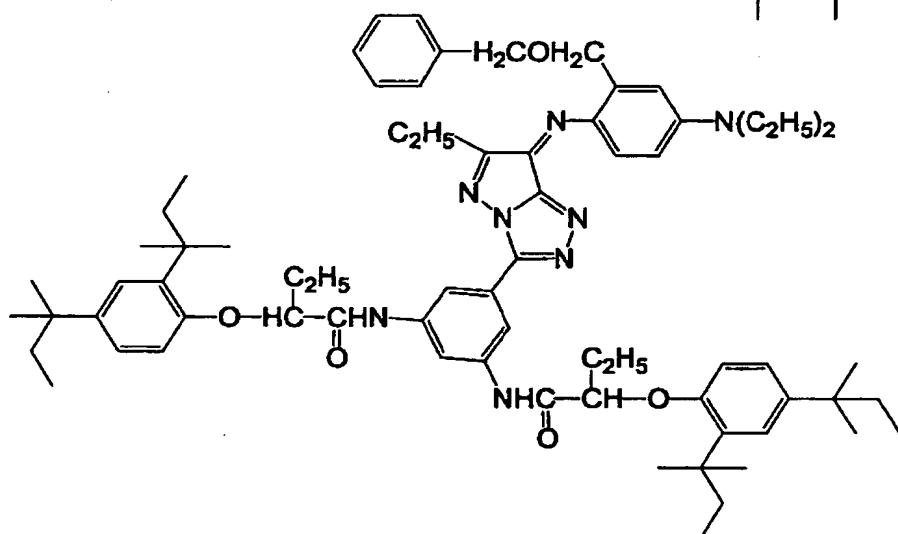
【0051】

【化7】

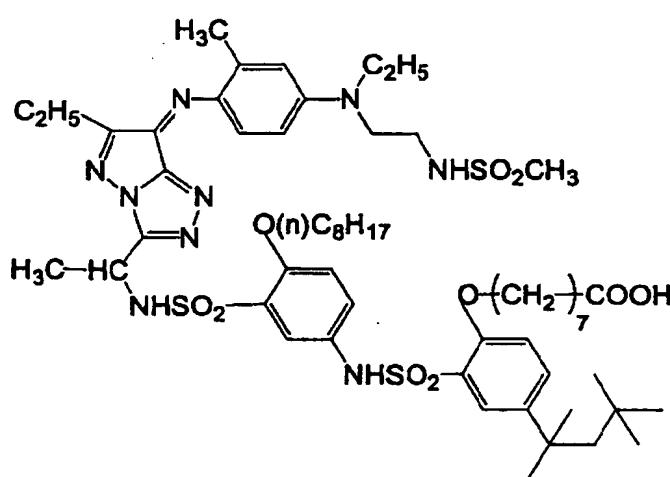
M-10



M-11



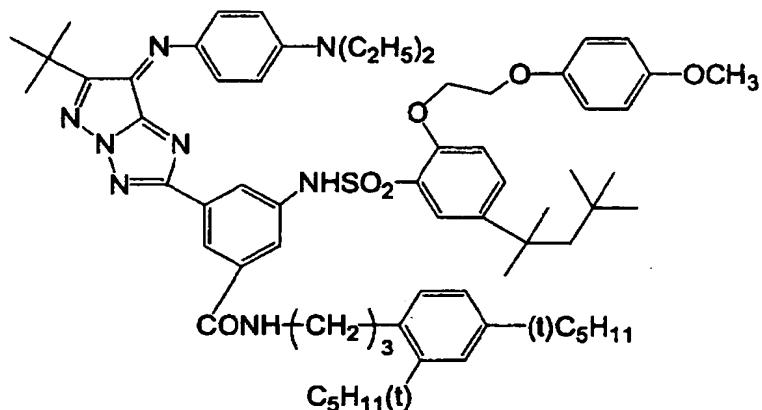
M-12



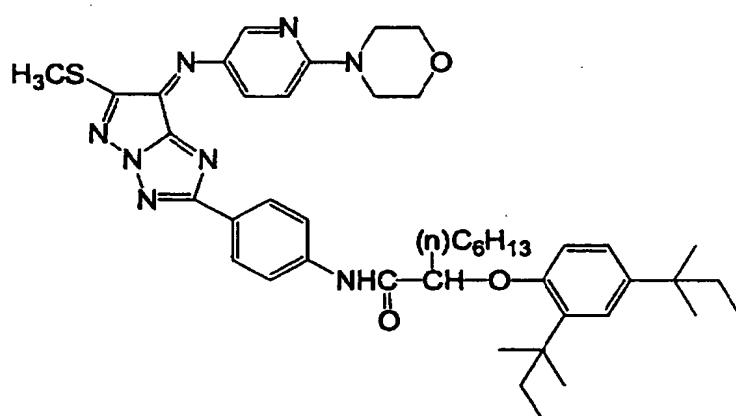
【0052】

【化 8】

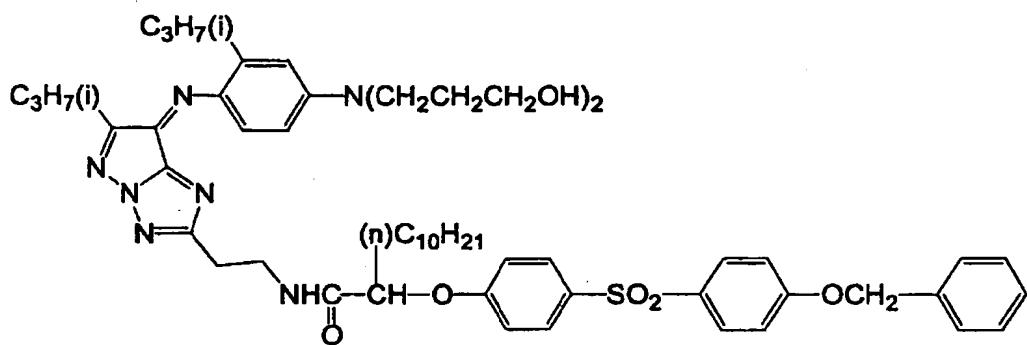
M-13



M-14



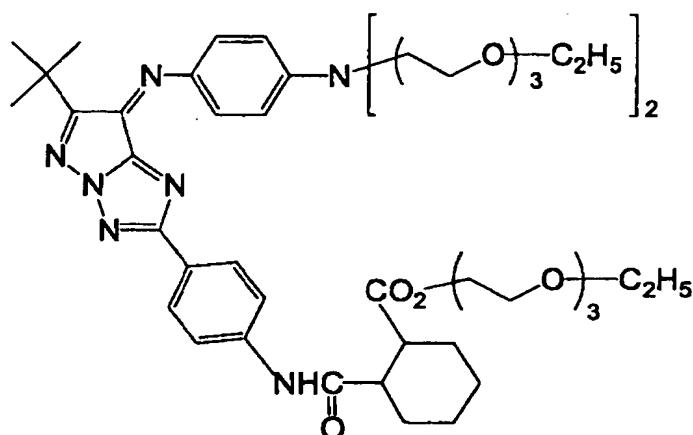
M-15



【0053】

【化9】

M-16



【0054】

本発明に使用可能な化合物としては、更に特願平11-365189号明細書に記載されている例示化合物が挙げられるが、本発明は、これらに何ら限定されるものではない。

【0055】

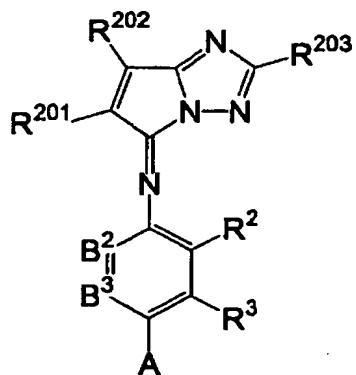
前記一般式(II)で表される色素は、例えば、特開平4-126772号、特公平7-94180号公報及び特願平11-365187号明細書に記載された方法を参考にして合成することができる。

【0056】

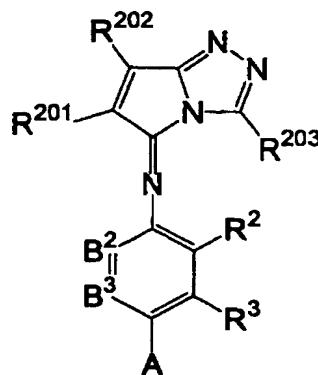
また、前記シアン染料としては、下記式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物が、特に好ましく用いられる。

【0057】

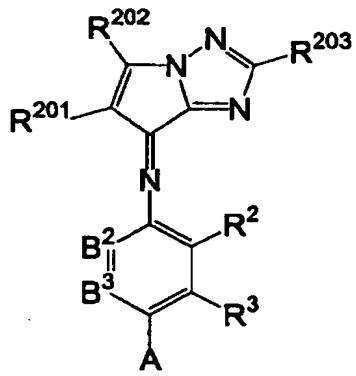
【化10】



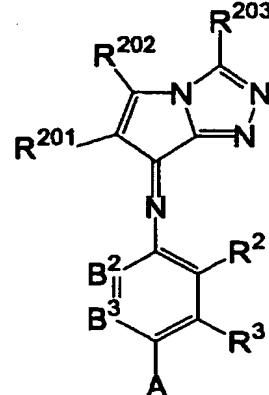
(IV-1)



(IV-2)



(IV-3)



(IV-4)

【0058】

前記式(IV-1)～(IV-4)中、A、R²、R³、B¹及びB²は、前記式(I)におけるのと同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。R²⁰¹、R²⁰²及びR²⁰³は、各々独立に、前記式(II)におけるR¹と同義である。R²⁰¹とR²⁰²とは、互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0059】

前記式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物のR²⁰¹がハメット置換基定数σ_p値0.30以上の電子吸引性基であるものは、吸収がシャープであり、より好ましい。そして、ピロロトリアゾールアゾメチン化合物のR²⁰¹及びR²⁰²のハメット置換基定数σ_p値の和が0.70以上のものはシアン色として優れた色相を呈し、更に好ましい。

【0060】

色相について更に詳しく説明する。

前記式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、R²⁰¹、R²⁰²及びR²⁰³並びにR²、R³、A、B¹及びB²の組み合わせにより、さまざまな色相を持つことができる。

前記式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、R²⁰¹が電子吸引性の置換基であると、そうでないものと比較して吸収波形がシャープとなり、好ましい。そして電子吸引性の程度が強いほど吸収波形はよりシャープになる。

この点から、R²⁰¹は、アルキル基やアリール基であるよりもハメット置換定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基であることが好ましく、ハメット置換定数 σ_p 値が0.45以上の電子吸引性基がより好ましく、0.60以上の電子吸引性基が最も好ましい。

【0061】

前記ピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、マゼンタ色素としても、シアン色素としても用いることができるが、シアン色素として用いるのがより好ましい。

なお、式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、マゼンタ色素としても使用することができる。

前記式(IV-1)～(IV-4)で表されるピロロトリアゾールアゾメチン化合物をシアン色素とするためには、R²⁰¹及びR²⁰²のハメット置換基定数 σ_p 値の和が0.70以上であることが好ましい。この σ_p 値の和が0.70未満であると、吸収極大波長がシアン色素としては短波長であって、人間の目には青色に見え、好ましくない。その中でも、R²⁰²のハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上のものが好ましい。R²⁰¹及びR²⁰²のハメット置換基定数 σ_p 値の和としては、2.0以下が好ましい。

【0062】

前記ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基としては、アシリル基、アシリルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオ

キシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルチオ基、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基、及び複素環が挙げられ、更に詳しくは、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えば3-ペンタデシルフェニルスルフィニル）、アルキルスルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えば、ベンゼンスルホニル）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル、ヘptaフロロプロピル）ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2,4-ジニトロフェニル、2,4,6-トリクロロフェニル、ペンタクロロフェニル）、複素環基（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル、5-クロロ-1-テトラゾリル、1-ピロリル）が挙げられる。

【0063】

ハメット σ_p 値が0.45以上の電子吸引性基としては、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、m-クロロフェノ

キシカルボニル)、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルフィニル基(例えば、n-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル、n-オクタンスルホニル)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。ハメット置換基定数 σ_p 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基(0.66)、ニトロ基(0.78)、メタンスルホニル基(0.72)が挙げられる。

【0064】

R^{201} 及び R^{202} の σ_p 値の和が0.70以上の組み合わせとしては、 R^{201} がシアノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン化アルキル基から選ばれ、 R^{202} がアシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基から選ばれる組み合わせが好ましい。

【0065】

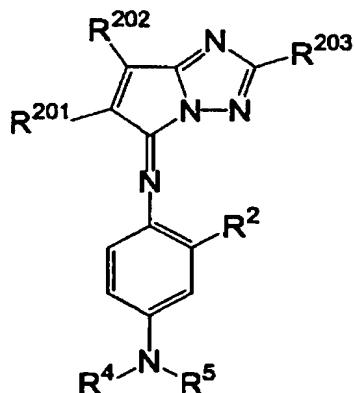
本発明に用いられるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の好ましい構造としては、下記一般式(IV-1a)で表される化合物であって； R^2 は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4の置換アルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素)、炭素数1～5のアシルアミノ基、炭素数1～5のアミノカルボニルアミノ基、又は炭素数1～5のアルコキシカルボニルアミノ基であり； R^4 及び R^5 は、各々独立に、水素原子、炭素数1～18のアルキル基又は炭素数1～18の置換アルキル基であり； R^{201} 及び R^{202} は、各々独立にハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子吸引性基を表し、 R^{203} は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数1～18の置換アルキル基、炭素数6～20の置換又は無置換のアリール基である。そして、シアン色素として用いる時は上記のものの中でも、 R^{201} と R^{202} とのハメット置換基定数 σ_p 値の和が0.70以上のものが好ましく、更には σ_p 値の和が1.00以上のもの

のが好ましい。

本発明に用いられるピロロトリアゾールアゾメチン化合物の最も好ましいものは、一般式 (IV-1 a) で表される構造であって; R^2 が水素原子又はメチル基であり; R^4 及び R^5 は、各々独立に、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり; R^{201} がシアノ基であり; R^{202} がアルコキシカルボニル基であり; R^{203} がアリール基である。

【0066】

【化11】



(IV-1 a)

【0067】

ここで、前記ハメットの置換基定数については、特願平11-365188号明細書に説明があり、本発明の σ_p 値、 σ_m 値もその中で定めるものと同一である。

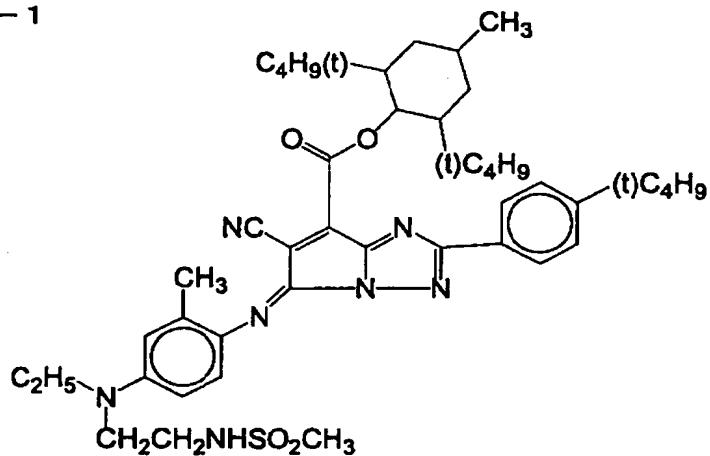
【0068】

ここで、前記ピロロトリアゾールアゾメチン化合物の例示化合物 (C-1 ~ 9) を列挙するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

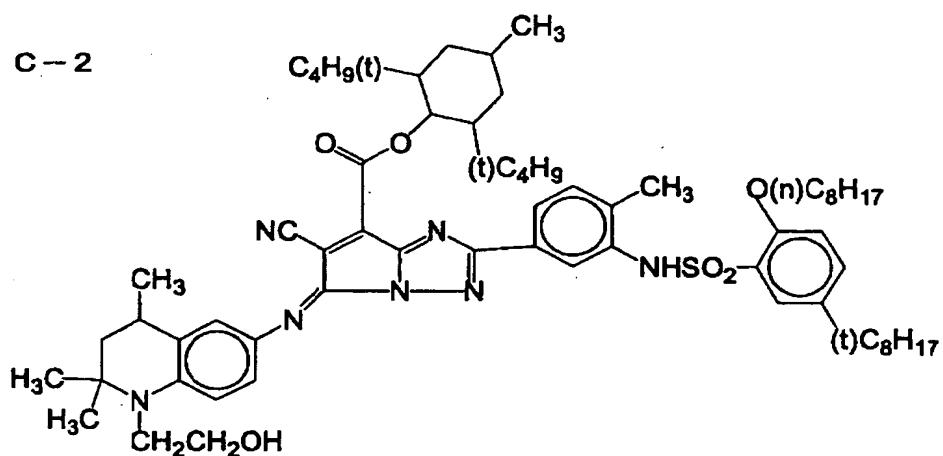
【0069】

【化12】

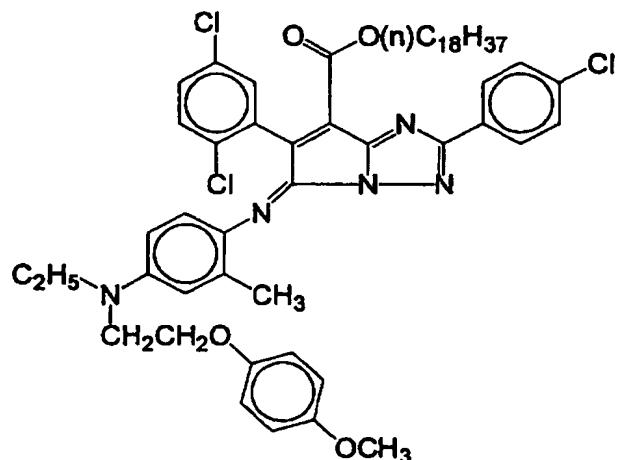
C-1



C-2



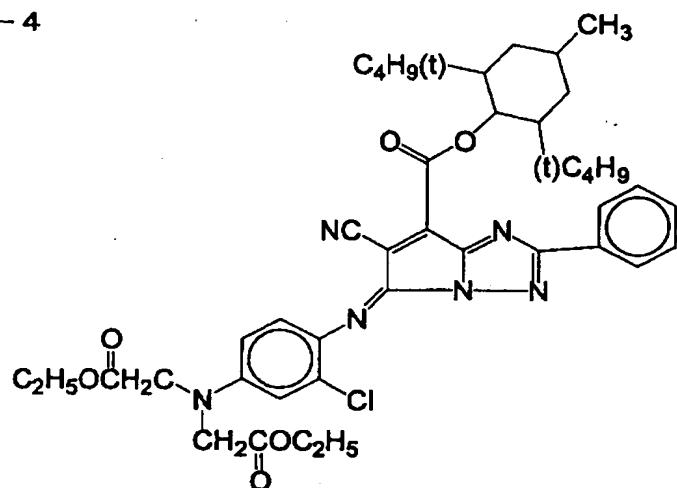
C-3



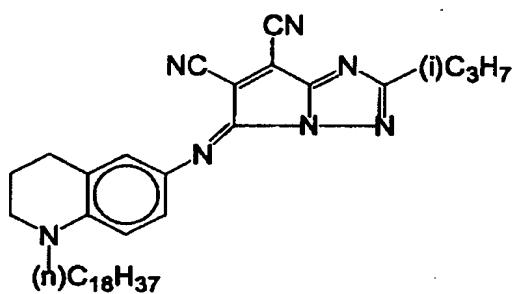
【0070】

【化13】

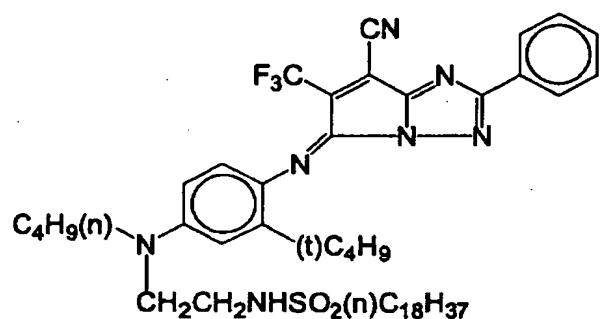
C-4



C-5



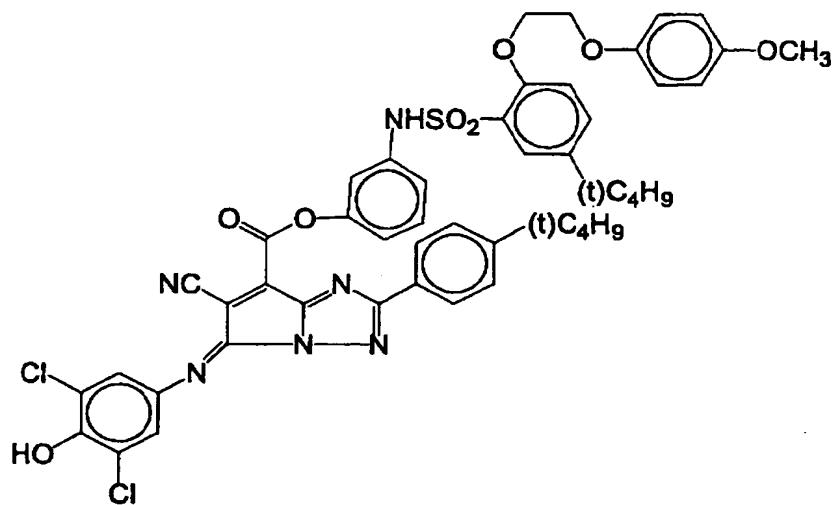
C-6



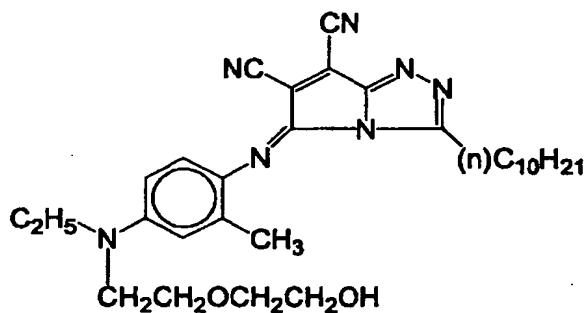
【0071】

【化14】

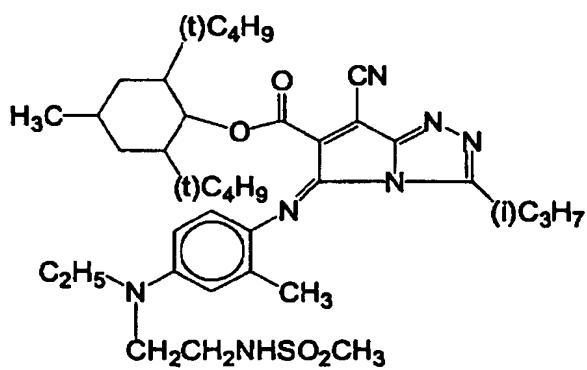
C-7



C-8



C-9



【0072】

また、本発明に使用可能な化合物としては、更に特願平11-365188号明細書に記載されている例示化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0073】

前記式 (IV-1) ~ (IV-4) で表されるピロロトリアゾールアゾメチン色素は、特開平5-177959号、同9-292679号、同10-62926号公報、及び特願平11-365188号明細書に記載の方法を参考に合成することができる。

【0074】

-高沸点有機溶媒-

前記高沸点有機溶媒の沸点としては、150°C以上であることが必要であり、170°C以上が好ましい。

前記高沸点有機溶媒の誘電率としては、3~12であることが必要であり、4~10が好ましい。ここでいう誘電率とは、25°Cにおける真空中に対する比誘電率を表す。

【0075】

前記高沸点有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、米国特許第2,322,027号等に記載の化合物が挙げられ、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、フェノール類、アミド系類の高沸点有機溶媒が好ましい。

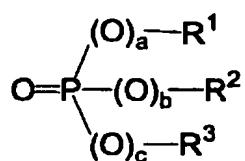
【0076】

前記高沸点有機溶媒としては、下記式 [S-1] から [S-9] で表される化合物が特に好ましい。

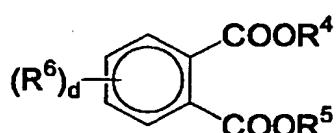
【0077】

【化15】

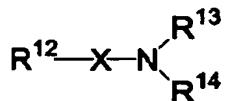
式 [S-1]



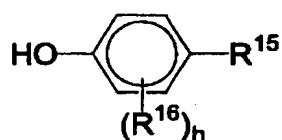
式 [S-2]

式 [S-3] $(Ar-COO)_e-R^7$ 式 [S-4] $(R^8-COO)_f-R^9$ 式 [S-5] $R^{10}-(COOR^{11})_g$

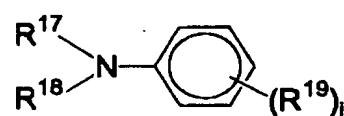
式 [S-6]



式 [S-7]



式 [S-8]

式 [S-9] $R^{20}-S-R^{21}$
 $(O)_j$

【0078】

前記式 [S-1]において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。また、 a 、 b 及び c は、それぞれ独立に、0又は1を表す。

【0079】

前記式〔S-2〕において、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。

R^6 は、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I以下同じ)、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表す。

d は、0～3の整数を表す。 d が複数のとき、複数の R^6 は同じであってよいし、異なっていてもよい。

【0080】

前記式〔S-3〕において、 A_r は、アリール基を表す。 e は、1～6の整数を表す。 R^7 は、 e 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0081】

前記式〔S-4〕において、 R^8 は、脂肪族基を表す。 f は、1～6の整数を表す。 R^9 は、 f 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0082】

前記式〔S-5〕において、 g は、2～6の整数を表す。 R^{10} は、 g 価の炭化水素基(ただしアリール基を除く)を表す。 R^{11} は、脂肪族基又はアリール基を表す。

【0083】

前記式〔S-6〕において、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。Xは、 $-CO-$ 又は SO_2- を表す。 R^{12} と R^{13} と、又は、 R^{13} と R^{14} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

【0084】

前記式〔S-7〕において、 R^{15} は、脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表す。

R^{16} は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオ

キシ基を表す。

hは、0～3の整数を表す。hが複数のとき、複数のR¹⁶は同じであってもよいし、異なっていてもよい。

【0085】

前記式【S-8】において、R¹⁷及びR¹⁸は、それぞれ独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。R¹⁹は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。iは、0～4の整数を表す。iが複数のとき、複数のR¹⁹は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

【0086】

前記式【S-9】において、R²⁰及びR²¹は、脂肪族基又はアリール基を表す。jは、1又は2を表す。

【0087】

前記式【S-1】～【S-9】において、R¹～R⁶、R⁸、R¹¹～R²¹が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、該脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでいてもよく、置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

【0088】

前記式【S-1】～【S-9】において、R¹～R⁶、R⁸、R¹¹～R²¹が環状脂肪族基、即ちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基であるとき、該シクロアルキル基は、3～8員の環内に不飽和結合を含んでよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等が挙げられ、該架橋基の例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。

【0089】

前記式【S-1】～【S-9】において、R¹～R⁶、R⁸、R¹¹～R²¹がアリール基又はアリール基を含む基であるとき、該アリール基は、ハロゲン原子、脂

肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0090】

前記式〔S-3〕、前記式〔S-4〕及び前記式〔S-5〕において、R⁷、R⁹又はR¹⁰が炭化水素基であるとき、該炭化水素基は、環状構造（例えばベンゼン環、シクロヘキサン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基、等が挙げられる。

【0091】

前記式〔S-9〕において、A₁、A₂、…、A_nを与える非発色性エチレン様モノマーの例として、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタアクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類、等が挙げられる。

【0092】

次に、本発明において特に好ましい高沸点有機溶媒について説明する。

【0093】

前記式〔S-1〕において、R¹、R²及びR³は、炭素原子数（以下C数と略す）3～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、ベンジル、オレイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブロキシエチル、2-フェノキシエチル、シクロヘキシル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、p-ノニルフェニル、キシクル、クメニル、p-メトキシフェニル、p-メトキシカルボニルフェニル）である。

a、b及びcは、それぞれ独立に、0又は1であり、好ましくは総て1である。

【0094】

前記式〔S-2〕において、R⁴及びR⁵は、C数4～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記R¹について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1, 1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記R¹について挙げたアリール基、4-t-ブチルフェニル、4-t-オクチルフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル、2, 4, -ジ-t-ブチルフェニル、2, 4, -ジ-t-ペンチルフェニル）である。

R⁶は、ハロゲン原子（好ましくはC1）、C数1～18のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、t-ブチル、n-ドデシル）、C数1～18のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、n-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ）、C数6～18のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ）又はC数2～19のアルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル）又はC数6～25のアリールオキシカルボニル基である。

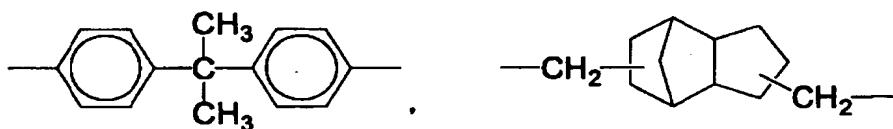
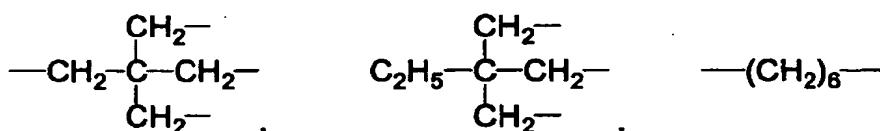
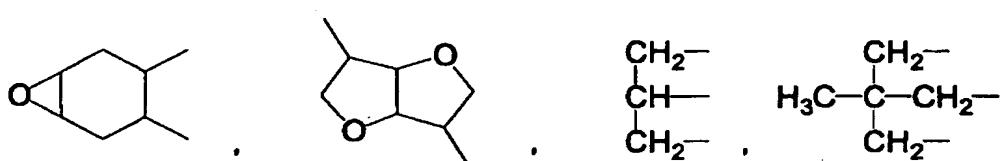
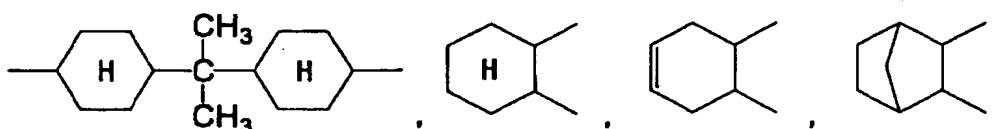
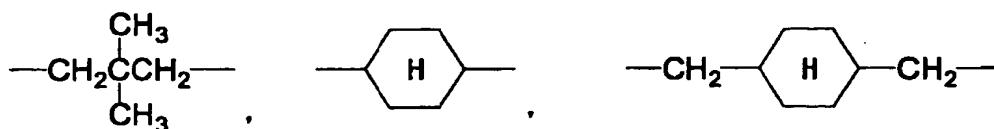
dは、0又は1である。

【0095】

前記式〔S-3〕において、Arは、C数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-n-ブトキシフェニル、1, 3, 5-トリメチルフェニル）であり、bは1～4（好ましくは1～3）の整数であり、R⁷は、e値のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基〔例えば前記R⁴について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、-(CH₂)₂-、更に以下の基、

【0096】

【化16】

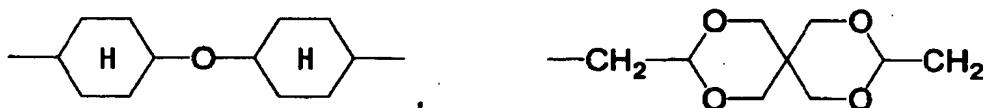


【0097】

又は、e 値の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基 [例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、更に以下の基が挙げられる。

【0098】

【化17】



【0099】

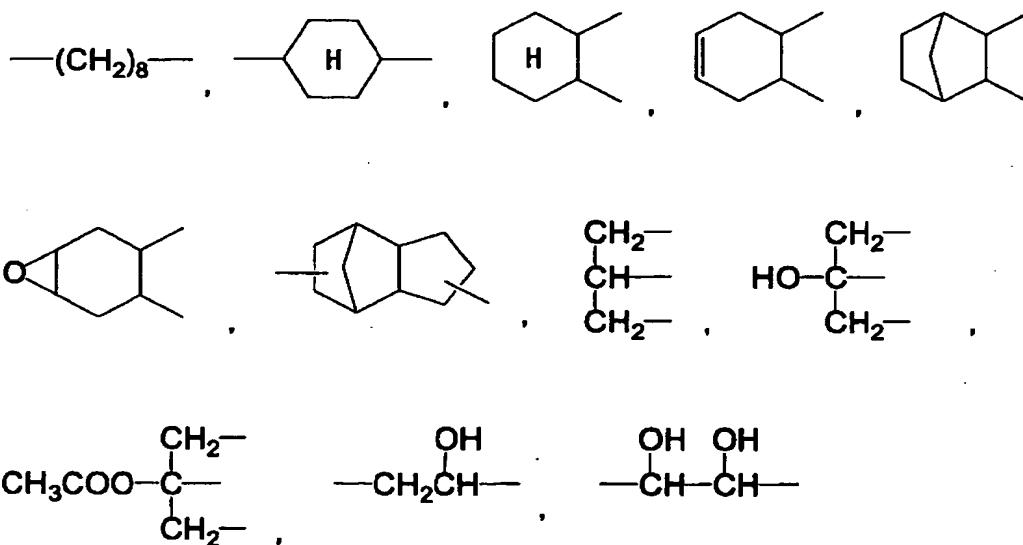
前記式〔S-4〕において、R⁸は、C数3～24（好ましくは3～17）の脂肪族基（例えばn-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、ペントデシル、8, 9-エポキシヘプタデシル、シクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）であり、fは、1～4（好ましくは1～3）の整数であり、R⁹は、f値のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基又はc値の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに連結した炭化水素基（例えば前記R⁷について挙げた基）である。

【0100】

前記式〔S-5〕において、gは、2～4（好ましくは2又は3）であり、R₁₀は、g値の炭化水素基〔例えば、-CH₂-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₇-、更に以下の基が挙げられる。

【0101】

【化18】



【0102】

R¹¹は、C数4～24（好ましくは4～18）の脂肪族基又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば、前記R⁴について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

【0103】

前記式〔S-6〕において、R¹²は、C数3～20の脂肪族基〔例えばn-ブロピル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、n-ペントデシル、2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシメチル、4-t-オクチルフェノキシメチル、3-(2,4-ジ-t-ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2,4-ジ-t-ブチルフェキシ)プロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル〕又はC数6～24(好ましくは6～18)のアリール基(例えば前記Arについて挙げたアリール基)である。

R¹³及びR¹⁴は、C数3～24(好ましくは3～18)の脂肪族基(例えばイソブロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ドデシル、シクロペンチル、シクロプロピル)又はC数6～18(好ましくは6～15)のアリール基(例えばフェニル、1-ナフチル、p-トリル)である。

R¹³とR¹⁴とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、R¹²とR¹³とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。

Xは、-CO-又はSO₂を表し、-CO-が好ましい。

【0104】

前記式〔S-7〕において、R¹⁵は、C数3～24(好ましくは3～18)の脂肪族基(例えばイソブロピル、t-ブチル、t-ペンチル、t-ヘキシル、t-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、t-ペントデシル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、C数5～24(好ましくは5～17)のアルコキシカルボニル基(例えばn-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、n-ドデシルオキシカルボニル)C数3～24(好ましくは3～18)のアルキルスルホニル基(例えばn-ブチルスルホニル、n-ドデシルスルホニル)、C数6～30(好ましくは6～24)のアリールスルホニル基(例えばp-トリルスルホニル、p-ドデシルフェニルスルホニル、p-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル)、C数6～32(好ましくは6～24)のアリール基(例えばフェニル、p-トリル)又はシアノ基である。

【0105】

R^{16} は、ハロゲン原子（好ましくはC1）、C数3～24（好ましくは3～18）のアルキル基（例えば前記 R^{15} について挙げたアルキル基）、C数5～17のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル、p-トリル）C数1～24（好ましくは1～18）のアルコキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ）又はC数6～32（好ましくは6～24）のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-t-ブチルフェノキシ、p-t-オクチルフェノキシ、m-ペンタデシルフェノキシ、p-ドデシルオキシフェノキシ）であり、hは1～2の整数である。

【0106】

前記式〔S-8〕において、 R^{17} 及び R^{18} は、前記 R^{13} 及び R^{14} と同じであり、 R^{19} は前記 R^{16} と同じである。

【0107】

前記式〔S-9〕において、 R^{20} 及び R^{21} は、前記 R^1 、 R^2 及び R^3 と同じである。jは1又は2を表し、1が好ましい。

【0108】

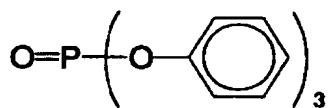
以下に、前記高沸点有機溶媒の具体例（前記〔S-1〕で表される化合物としてのS-1～23、前記〔S-2〕で表される化合物としてのS-24～39、前記〔S-3〕で表される化合物としてのS-40～44、前記〔S-4〕で表される化合物としてのS-45～50、前記〔S-5〕で表される化合物としてのS-51～58、前記〔S-6〕で表される化合物としてのS-59～67、前記〔S-7〕で表される化合物としてのS-68～75、前記〔S-8〕で表される化合物としてのS-76～79、及び、前記〔S-9〕で表される化合物としてのS-80～81）を示す。

【0109】

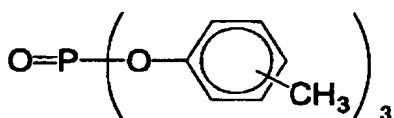
【化19】

式[S-1]で表される化合物

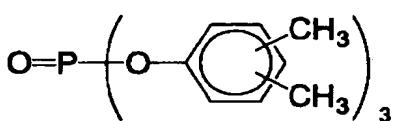
S-1



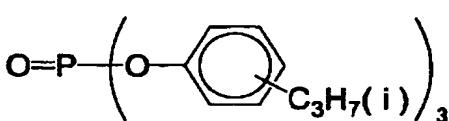
S-2



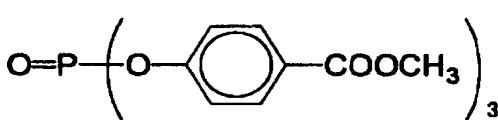
S-3



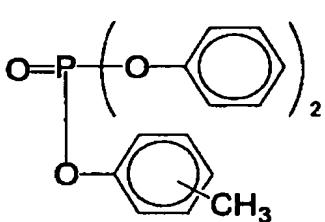
S-4



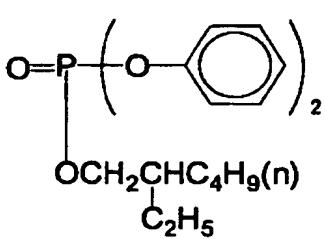
S-5



S-6



S-7



[0110]

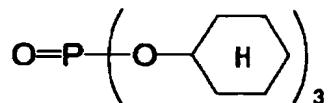
【化20】

S-8 $O=P(OC_4H_9(n))_3$ S-9 $O=P(OC_6H_{13}(n))_3$ S-10 $O=P(OCH_2CHC_4H_9(n))_3$
C₂H₅S-11 $O=P(OCH_2CHCH_2C(CH_3)_3)_3$
CH₃ CH₃S-12 $O=P(OC_{12}H_{25}(n))_3$ S-13 $O=P(OC_{16}H_{33}(n))_3$ S-14 $O=P(O(CH_2)_8CH=CHC_8H_{17}(n))_3$ S-15 $O=P(OCH_2CH_2Cl)_3$ S-16 $O=P(OCH_2CH_2OC_4H_9(n))_3$ S-17 $O=P(OCH_2CHCH_2Cl)_3$
Cl

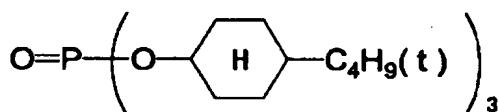
【0111】

【化21】

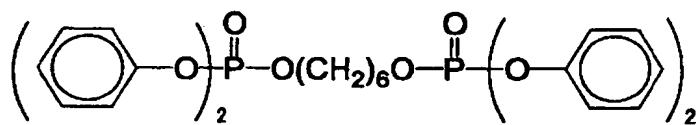
S-18



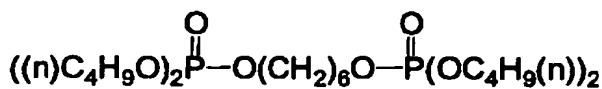
S-19



S-20



S-21

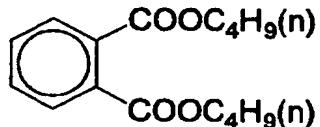
S-22 $((\text{n})\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ S-23 $(\text{n})\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{P}(\text{OC}_8\text{H}_{17}(\text{n}))_2$

【0112】

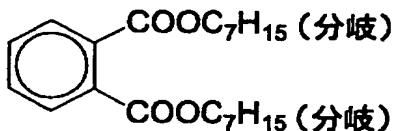
【化22】

式[S-2]で表される化合物

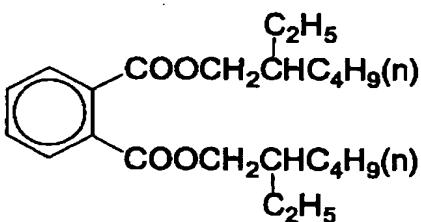
S-24



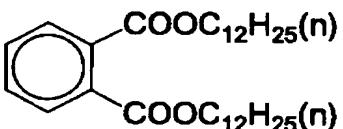
S-25



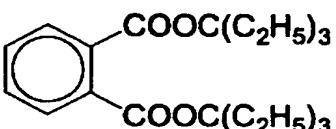
S-26



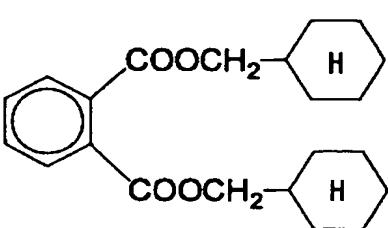
S-27



S-28



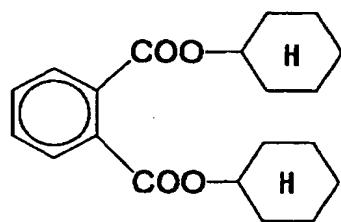
S-29



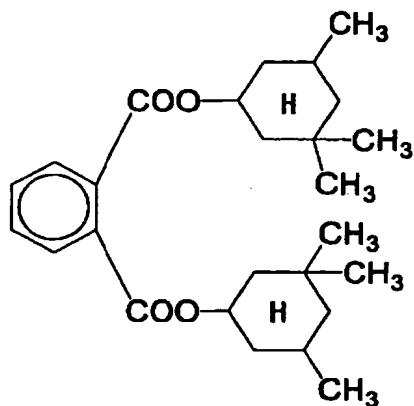
【0113】

【化23】

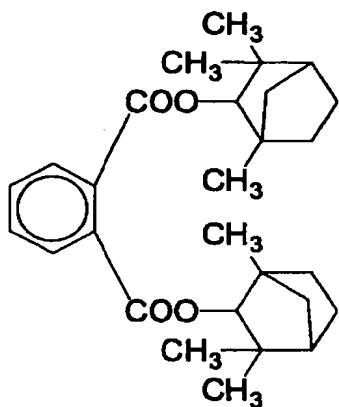
S-30



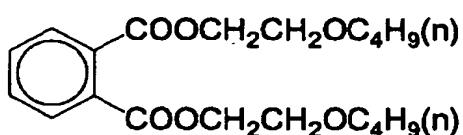
S-31



S-32



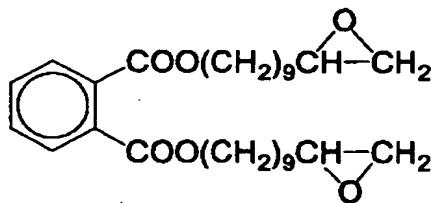
S-33



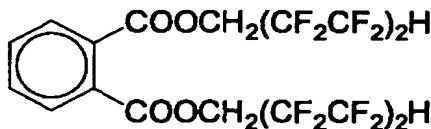
【0114】

【化24】

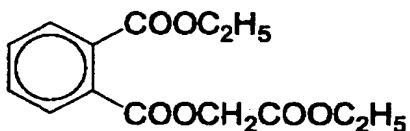
S-34



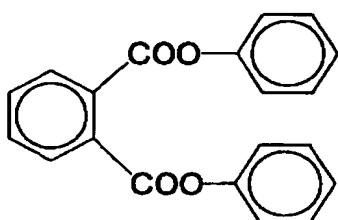
S-35



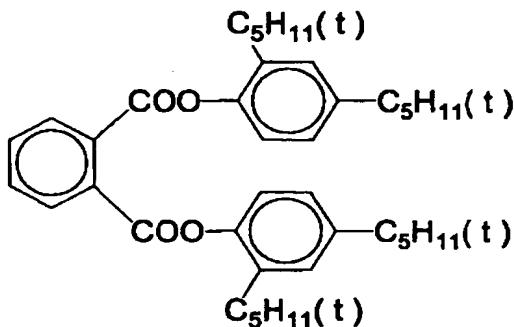
S-36



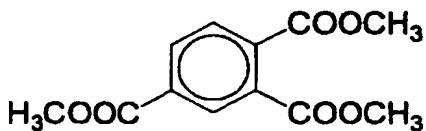
S-37



S-38



S-39



【0115】

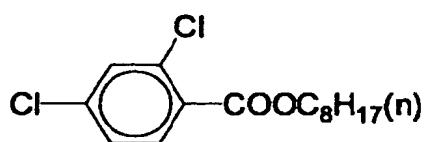
【化25】

式[S-3]で表される化合物

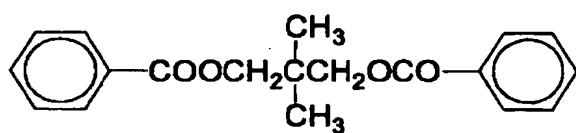
S-40



S-41



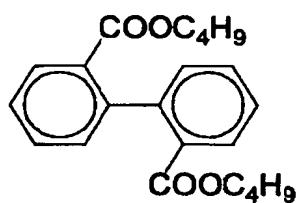
S-42



S-43



S-44



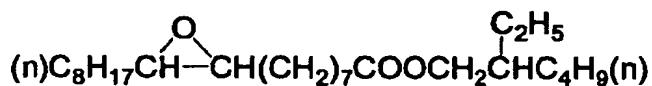
[0116]

【化26】

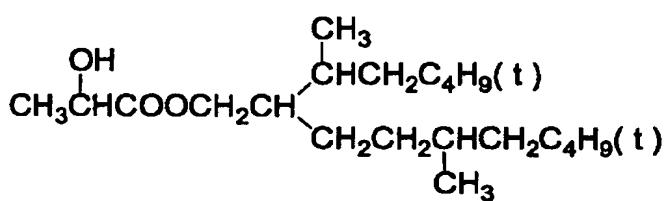
式[S-4]で表される化合物

S-45 (n)C₁₅H₃₁COOC₁₆H₃₃(n)

S-46



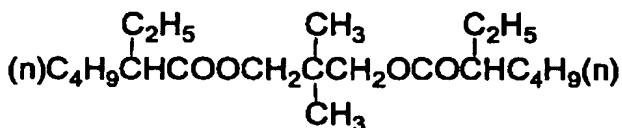
S-47



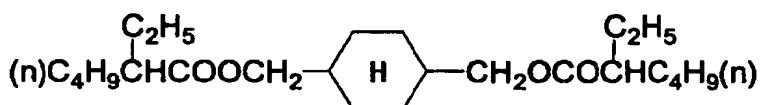
S-48



S-49



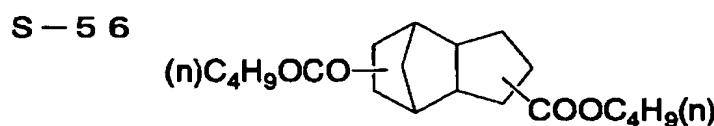
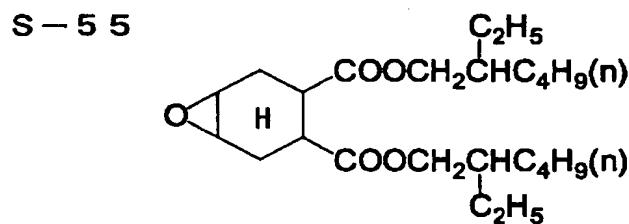
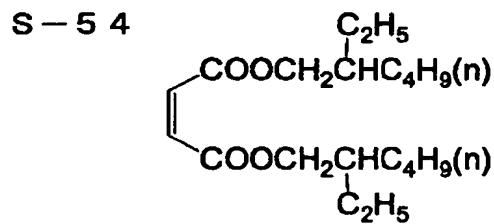
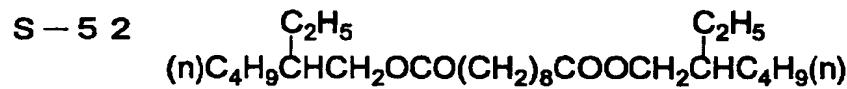
S-50



【0117】

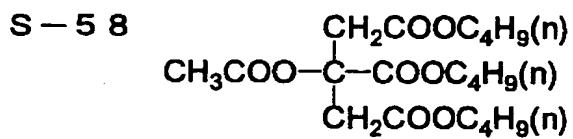
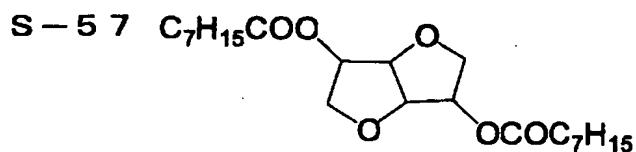
【化27】

式[S-5]で表される化合物

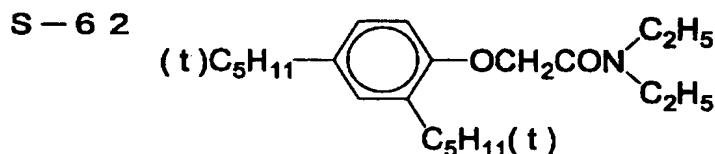
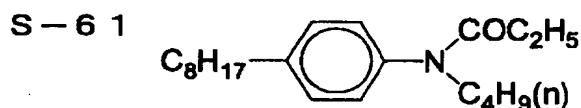
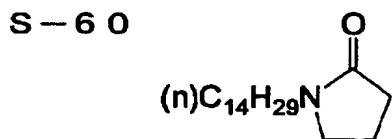
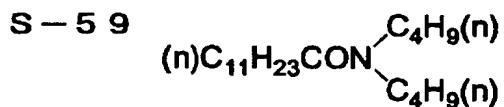


【0118】

【化28】



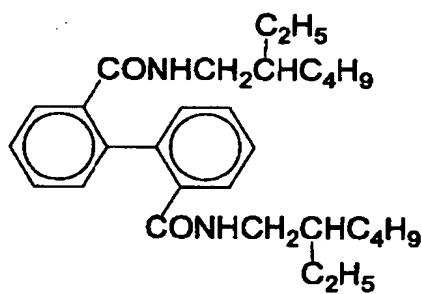
式[S-6]で表される化合物



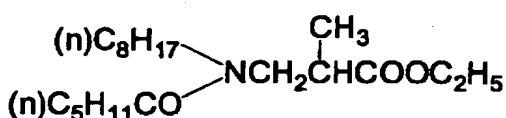
【0119】

【化29】

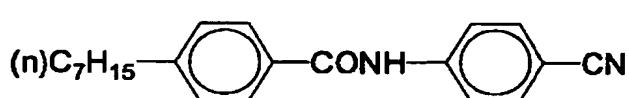
S-63



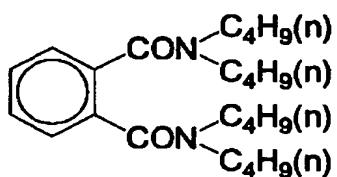
S-64



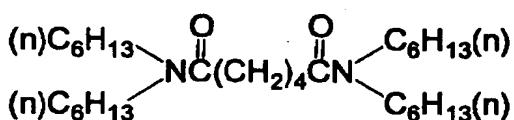
S-65



S-66



S-67

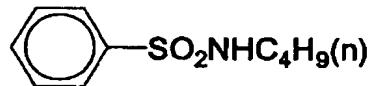


【0120】

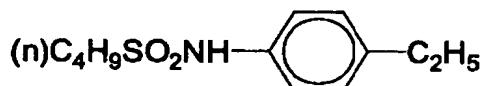
【化30】

式[S-7]で表される化合物

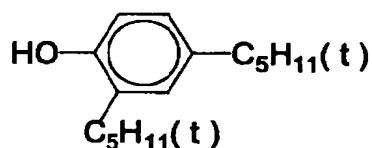
S-68



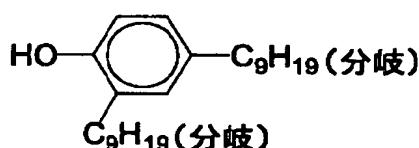
S-69



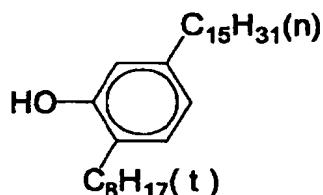
S-70



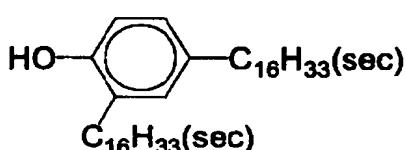
S-71



S-72



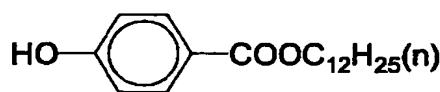
S-73



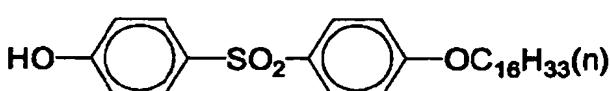
【0121】

【化31】

S-74

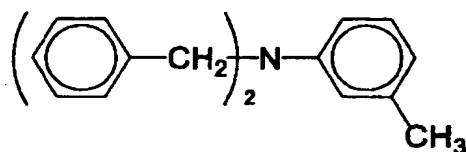


S-75

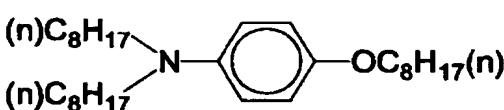


式[S-8]で表される化合物

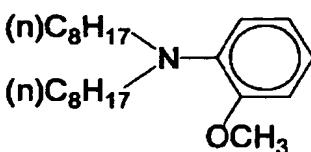
S-76



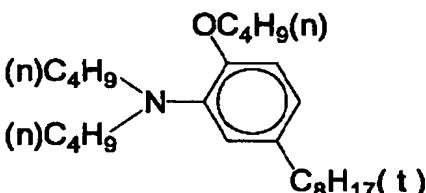
S-77



S-78



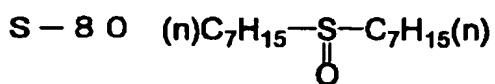
S-79



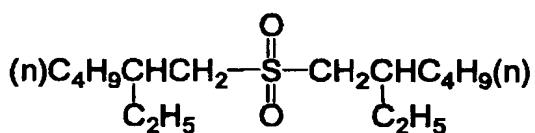
【0122】

【化32】

式[S-9]で表される化合物



S-81



【0123】

これらの高沸点有機溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの併用、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケートとの併用、ジブチルフタレートとポリ(N-t-ブチルアクリルアミド)との併用、などが挙げられる。

【0124】

前記高沸点有機溶媒の前記以外の化合物の例としては、及び／又は、これら高沸点有機溶媒の合成方法としては、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-279

21号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-18246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

【0125】

本発明においては、前記高沸点有機溶媒と共に低沸点有機溶媒を併用することができる。該低沸点有機溶媒は、常圧で沸点150℃以下（通常、約30℃以上）の有機溶媒であり、例えば、エステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好適に挙げられる。

【0126】

-水性媒体-

前記水性媒体は、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて適宜選択した、界面活性剤、温潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加してなる。

【0127】

-乳化分散-

前記乳化分散は、前記高沸点有機溶媒に、場合によっては前記高沸点有機溶媒と前記低沸点有機溶媒との混合溶媒に、前記油溶性染料を溶かした油相を、前記水系媒体による水相中に分散し、該油相の微少油滴（前記分散粒子）を形成することにより行われる。

前記油相の微少油滴（前記分散粒子）の形成には、前記水相中に前記油相を添

加する方法が一般的であるが、前記油相中に前記水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【0128】

前記乳化分散の際、前記水相及び前記油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、潤滑剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0129】

前記界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社)、また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤、また、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載のものも好適に挙げられる。

【0130】

本発明においては、これらの界面活性剤と共に、乳化直後の安定化を図る目的で水溶性ポリマーを添加することができる。

前記水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体、また、多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマー、などが好適に挙げられる。

【0131】

前記乳化分散により、前記油溶性染料を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのは、その粒子サイズのコントロールである。インクジェット記録方法により画像を形成した際の色純度や濃度を高めるには、前記染料分散物における分散粒子の平均粒子サイズを小さくすることが必須であり、体積平均粒子サイズで100nm以下が好ましく、1~50nmがより好ましい。

【0132】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによって、インクジェット用インクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクジェット用インクにした時にインク1μl中において、5μm以上の粒子を10個以下、1μm以上の粒子を1000個以下に抑えることが好ましい。

【0133】

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は、乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に温潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

前記染料分散液における分散粒子の平均粒子サイズを小さくし、かつ粗大粒子をなくす有効な手段として、機械的攪拌を行う乳化分散装置を好適に用いることができる。

【0134】

前記乳化分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、本発明においては、高圧乳化分散装置が好ましく、その中でも、高圧ホモジナイザーを特に好ましい。

【0135】

前記高圧ホモジナイザーは、U.S.-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナ

イザー (A. P. V GAULIN INC.) 、マイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC.) 、アルティマイザー (株式会社スギノマシン) 等が挙げられる。

【0136】

また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。

この超高压ジェット流を用いた乳化分散装置の例として、DeBEE2000 (BEE INTERNATIONAL LTD.) が挙げられる。

【0137】

前記高圧乳化分散装置を用いて乳化分散する際の圧力としては、50MPa以上 (500bar以上) が好ましく、60MPa以上 (600bar以上) がより好ましく、180MPa以上 (1800bar以上) が更に好ましい。

本発明においては、前記乳化分散の際、例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、温潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクジェット用インクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させるのも好ましい。

【0138】

前記乳化分散の際、前記高沸点有機溶媒に加えて前記低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から、前記低沸点溶媒を実質的に除去するのが好ましい。

前記低沸点溶媒を実質的に除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。前記低沸点有機溶剤の除去工程は、乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0139】

前記染料分散液をインクジェット用インクとして用いる場合には、該インクジェット用インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、

インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、消泡剤、粘度調整剤、防錆剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量これに添加することができる。

これらの添加剤は、前記油溶性染料の乳化分散の後、前記染料分散液に添加するのが一般的であるが、乳化分散時に前記油相又は前記水相に添加していわゆる共乳化してもよい。

【0140】

前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましく、具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの乾燥防止剤は、インクジェット用インク中に10～50重量%添加されるのが好ましい。

【0141】

前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや上記乳化分散用界面活性剤として掲げたノニオニ性界面活性剤等が挙げられる。これらは、インクジェット用インク中に、10

～30重量%添加されれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない範囲で添加される。

【0142】

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤なども挙げられる。

【0143】

前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤が好適に挙げられる。

前記有機系の褪色防止剤としては、例えば、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などが挙げられる。

前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物などが好適に挙げられる。

【0144】

前記防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00重量%使用するのが好ましい。

【0145】

前記pH調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。

【0146】

前記表面張力調整剤としては、例えば、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、上記の乳化分散に用いる界面活性剤を用いることができるが、ここで用いられる界面活性剤は25℃での水に対する溶解度が0.5%以上のものが好ましい。

【0147】

前記分散剤及び前記分散安定剤としては、上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、などが好適に挙げられる。

前記消泡剤としては、フッソ系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等などが挙げられる。

【0148】

なお、インクジェット用インクのpHとしては、保存安定性の向上の点で、6~10が好ましく、7~10がより好ましい。

前記インクジェット用インクの表面張力としては、20~60mN/mが好ましく、25~45mN/mがより好ましい。

前記インクジェット用インクの粘度としては、30mPa·s以下が好ましく、20mPa·s以下がより好ましい。

【0149】

本発明のインクジェット用インクは、以下の本発明のインクジェット記録方法

に好適に用いられる。

【0150】

(インクジェット記録方法)

本発明のインクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行う。

【0151】

—受像材料—

前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器、等が挙げられる。

【0152】

本発明においては、前記受像材料の中でも、受像層を支持体上に有してなる記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0153】

前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの外、合成紙、プラスチックフィルムシートなどであってもよい。

前記支持体の厚みとしては、10~250μm程度であり、その坪量としては、10~250g/m²が好ましい。

【0154】

前記支持体には、そのまま前記受像層を設けてもよいし、バックコート層を更

に設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、前記受像層及びバックコート層を設けてもよい。

前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0155】

前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0156】

前記受像層は、前記支持体上に設けられ、顔料や水性バインダーが含有される。

前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が好適に挙げられる。

これらの白色顔料の中でも、無機顔料が好ましく、多孔性無機顔料がより好ましく、細孔面積が大きな合成非晶質シリカ等が特に好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが好ましい。

【0157】

前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶

性高分子、ステレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

これらの水性バインダーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、受像層の耐剥離性の点で好ましい。

【0158】

前記受像層は、前記顔料及び前記水性バインダーの外に、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0159】

前記媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

前記ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0160】

前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が特に好適に挙げられる。

前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げら

れ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが特に好ましい。これらのカチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対し1~15重量%が好ましく、特に3~10重量%であることが好ましい。

【0161】

前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0162】

前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スペリ性改良剤あるいは帶電防止剤として機能する。前記界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0163】

前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。なお、前記受像層は、1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0164】

前記受像層の厚みとしては、10~50μmが好ましく、20~40μmがより好ましい。

【0165】

前記受像材料には、バックコート層を設けることもでき、該バックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の添加剤、が挙げられる。

【0166】

前記バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0167】

前記バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0168】

前記バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0169】

前記受像材料における構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。

前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加すると、該層のカールを防止できる。

【0170】

インクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式、等のいずれであってもよい。

なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式、が含まれる。

【0171】

【実施例】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0172】

(実施例1)

—試料101の作製—

油溶性染料（前記例示M-6）8g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム5gを、高沸点有機溶媒（前記例示S-2、沸点245°C）6g、高沸点有機溶媒（前記例示S-11、沸点223°C）10g及び酢酸エチル50ml中に70°Cにて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次に、この粗粒分散物を、高圧乳化分散装置であるマイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて60MPa（600bar）の圧力で5回通過させることで微粒子化させ、乳化分散を行った。更に、得られた乳化分散物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。

こうして得られた油溶性染料の乳化分散物（染料分散物）に、ジエチレングリ

コール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465(Air Products & Chemicals社)7g、脱イオン水900mlを添加してライトマゼンタのインクジェット用インクを作製した。

【0173】

—試料102の作製—

試料101において、前記高沸点溶剤を除去した以外は、前記試料101と同様に作製した。

【0174】

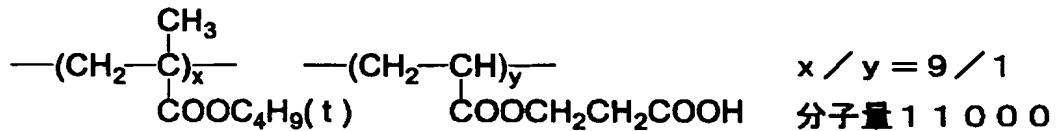
—試料103の作製—

試料101において、前記高沸点溶剤の代わりにアクリル系ポリマーである比較化合物(r-1)16gを用いた以外は、試料101と同様に作製した。

【0175】

【化33】

比較化合物(r-1)



【0176】

—試料104の作製—

試料101において、前記高沸点溶剤の代わりにトルエン(沸点110°C)16gを用いた以外は、試料101と同様に作製した。

【0177】

—試料105の作製—

試料101において、前記高沸点溶剤の代わりにシクロヘキシルベンゼン(沸点235°C)16gを用いた以外は、試料101と同様に作製した。

【0178】

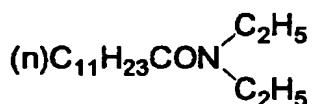
—試料106の作製—

試料101において、前記高沸点溶剤の代わりに比較化合物(r-2)(沸点149°C)16gを用いた以外は、試料101と同様に作製した。

【0179】

【化34】

比較化合物 (r-2)



【0180】

-試料107の作製-

試料101において、高圧乳化分散装置であるマイクロフルイダイザーの代わりに、ゴーリンホモジナイザー (A. P. V GAULIN INC) を用い、450 bar で乳化分散を行った以外は、試料101と同様に作製した。

【0181】

-試料108の作製-

試料101において、高圧分散装置であるマイクロフルイダイザーの代わりに高速インペラ-式のホモジナイザー (株式会社日本精機製) を用いて10000 rpmの回転数にて10分間攪拌し乳化分散を行った以外は、試料101を同様に作製した

【0182】

-試料109の作製-

試料101において、高圧乳化分散装置であるマイクロフルイダイザーの代わりに、DeBEE2000 (BEE INTERNATIONAL LTD) を用いて2100 bar の圧力で乳化分散を行った以外は、試料101と同様に作製した。

【0183】

-試料110の作製-

試料101において、酢酸エチルを使用せず、ロータリーエバポレーターで脱溶媒する工程を省いた以外は、試料101と同様に作製した。

【0184】

-試料111の作製-

試料110において、高压乳化分散装置であるマイクロフルイダイザーの代わりに、DeBEE2000を用いて2100barの圧力で乳化した以外は、試料101と同様に作製した。

【0185】

—試料112の作製—

試料101において、高沸点有機溶媒（前記例示S-11）を使用しなかった以外は、試料101と同様に作製した。

【0186】

—試料113の作製—

試料101において、高沸点有機溶媒（前記例示S-2）を使用しなかった以外は、試料101と同様に作製した。

【0187】

こうして得られた試料101～111（染料分散物）に含まれる分散粒子の体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定した。この結果を表1に示した。

【0188】

次に、試料101～111（染料分散物）をインクジェット用インクとして用い、インクジェットプリンターPM670C（EPSON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォトプリント紙に画像記録を行い、印刷を行った。印刷性能は、エプソン社純正のライトマゼンタインクでの印刷濃度を1としたときの相対印刷濃度、スジの発生の有無、細線の滲み、印刷直後に指で擦った時の汚れ、水中に1分間浸漬した際の画像濃度の低下割合で評価した。また、これらのインクジェット用インクを60℃で1週間保存した後の、インクの状態と体積平均粒子サイズ及び印刷性能を評価した。その結果を表2に示した。

【0189】

【表1】

試料番号	比較／ 本発明	高沸点 有機溶媒	高沸点 有機溶媒誘電率	恒沸点 有機溶媒	乳化圧力 (MPa)	体積平均粒子 径(nm)
試料101	本発明	s-2/s-11	7.3/4.5	酢酸エチル	60	56
試料102	比較例	無し	...	酢酸エチル	60	231
試料103	比較例 (アリルポリマー) (r-1)	酢酸エチル	60	78
試料104	比較例	トルエン	22	酢酸エチル	60	125
試料105	比較例 シクロヘキサン ヘンゼン	1.9	酢酸エチル	60	87	
試料106	比較例	r-2	13.5	酢酸エチル	60	149
試料107	本発明	s-2/s-11	7.3/4.5	酢酸エチル	45	97
試料108	本発明	s-2/s-11	7.3/4.5	酢酸エチル (搅拌乳化)	105	
試料109	本発明	s-2/s-11	7.3/4.5	酢酸エチル	210	23
試料110	本発明	s-2/s-11	7.3/4.5	なし	60	154
試料111	本発明	s-2/s-11	7.3/4.5	なし	210	28
試料112	本発明	s-2	7.3	酢酸エチル	60	64
試料113	本発明	s-11	4.5	酢酸エチル	60	44

【0190】

【表2】

試料番号	比較／ 本発明	画像濃度	スジの評価	細線の滲み	擦過汚れ	水浸漬濃度 低下(%)	イシク経時後の印刷性能 (60°C1週間)
EPSON ライトセッタ	比較	1.00	○	△	×	45	○
試料101 本発明	1.15	○	○	○	○	2	○
試料102 比較例	0.78	×	△	×	○	15	×
試料103 比較例	0.85	×	○	×	○	8	×
試料104 比較例	0.79	×	○	○	○	3	×
試料105 比較例	0.88	×	○	○	○	2	×
試料106 比較例	0.91	×	○	○	○	2	×
試料107 本発明	1.08	△～○	○	○	○	3	△
試料108 本発明	1.05	△	○	○	○	1	△
試料109 本発明	1.33	○	○	○	○	0	○
試料110 本発明	1.01	△	○	○	○	2	△
試料111 本発明	1.29	○	○	○	○	2	○
試料112 本発明	1.05	○	○	○	○	2	○
試料113 本発明	1.16	○	○	○	○	3	○

【0191】

本発明のインクジェット用インクは、印刷時、高濃度、ノズルの目詰まりに起因するスジの発生が少なく、かつ擦過性、耐水性に優れ、また、経時安定性にも優れており、特に高圧乳化機を用い 600 bar 以上の高圧で乳化分散を行った場合には、印刷濃度、スジの評価、インクの経時安定性に優れていることが明らかである。

【0192】

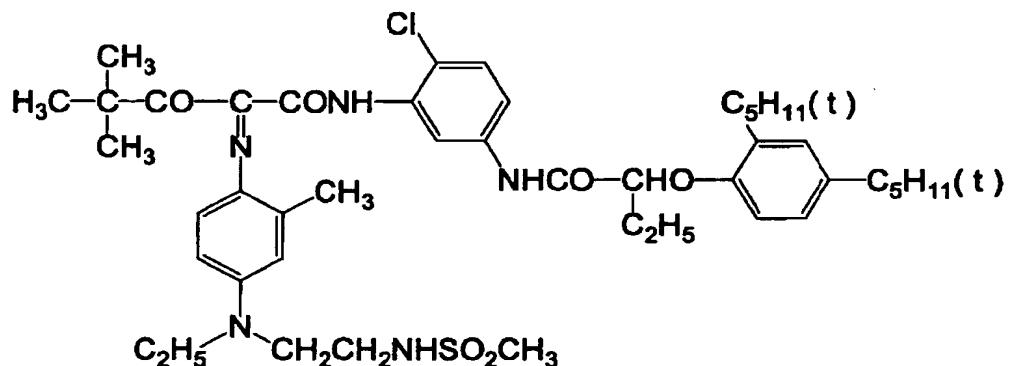
(実施例2)

実施例1の試料101において、マゼンタ染料(d-7)の代わりに、イエロー染料(Y-1)及びシアン染料(c-1)をそれぞれ用いて、それぞれ実施例1と同様に乳化分散を行い、インクジェット用インクを作製した。

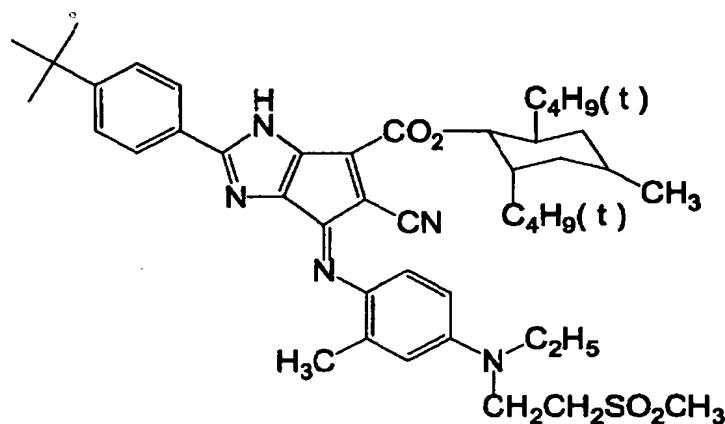
【0193】

【化35】

(y-1)



(c-1)



【0194】

得られたイエローインク(試料201)、及びシアンインク(試料202)を実施例1と同様に、EPSON770Cインクジェットプリンターで印刷したところ、良好な印刷性能が得られた。また、マゼンタインク(試料101)、イエ

ローインク（試料201）、シアンインク（試料202）を混合してブラックインクを作製した。このブラックインクも上記同様に印刷を行ったところ、良好な印刷性能が得られた。

【0195】

（実施例3）

実施例1で作製した同じインクジェット用インクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例1と同様の評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【0196】

【発明の効果】

本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等として、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式により好適に記録でき、染料の析出がなく、ノズル等を用いて印字等を行う場合に該ノズル先端での目詰まりを起こさず吐出安定性に優れ、取扱性、臭気性、安全性に優れ、紙依存性がなく、記録時の浸透性に優れ、記録直後に汚れを生ずることがなく、発色性・色調、耐水性、耐光性に優れ、高濃度で高品質な画質を記録可能なインクジェット用インク及びその製造方法、並びに、該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 染料の析出がなく、ノズル等を用いて印字等を行う場合に該ノズル先端での目詰まりを起こさず吐出安定性に優れ、取扱性、臭気性、安全性に優れ、紙依存性がなく、記録時の浸透性に優れ、記録直後に汚れを生ずることがなく、発色性・色調、耐水性、耐光性に優れ、高濃度で高品質な画質を記録可能なインクジェット用インクを提供する。

【解決手段】 沸点が150℃以上でありかつ25℃における比誘電率が3～12である高沸点有機溶媒に溶解した油溶性染料を水性媒体中に乳化分散してなる染料分散物を含むことを特徴とするインクジェット用インクである。前記染料分散物における分散粒子の体積平均粒子サイズが100nm以下である態様が好ましい。

【選択図】 なし

()

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社